

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 9月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-272787

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

J P 2004-272787

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社クラレ

2005年 6月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】	特許願
【整理番号】	K02919AP00
【提出日】	平成16年 9月21日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	D21H 19/00
【発明者】	
【住所又は居所】	岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
【氏名】	谷本 征司
【特許出願人】	
【識別番号】	000001085
【氏名又は名称】	株式会社クラレ
【代表者】	和久井 康明
【電話番号】	086-425-3026
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	008198
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

エポキシ基を有するビニルモノマー単位（A）を少なくとも20重量％含有する重合体およびビニルアルコール系重合体（B）からなり、重量比（A）／（B）が2／100～200／10であり、（B）に結合した（A）の重量割合が（A）の全重量に対して50％以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が500nm以下である樹脂の水性分散液からなる紙用コーティング剤。

【請求項 2】

ビニルアルコール系重合体（B）が、分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1～20モル％含有し、けん化度80モル％以上のビニルアルコール系重合体である請求項1記載の紙用コーティング剤。

【請求項 3】

炭素数4以下の α -オレフィン単位が、エチレン単位である請求項2記載の紙用コーティング剤。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の水性分散液（a）に耐水化剤（b）を配合した組成物からなる紙用コーティング剤。

【請求項 5】

耐水化剤（b）が、多価カルボン酸である請求項4記載の紙用コーティング剤。

【請求項 6】

請求項1～3のいずれかに記載の水性分散液を乾燥して得た樹脂粉末の水性再分散液からなる紙用コーティング剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】紙用コーティング剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐水性に優れ、着色のない皮膜が得られ、かつ貯蔵安定性に優れたポリビニルアルコール系水性分散液を用いた紙用コーティング剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリビニルアルコール（以下、ポリビニルアルコールをPVAと略記することがある）は紙の表面強度、平滑度、光沢、ガスバリアー性、耐水性、印刷適性あるいは耐溶剤性の向上などの表面特性を改善するために、クリアーコーティング剤、顔料コーティング剤として広く使用されている。PVAは、造膜性および強度において他の糊剤の追随を許さぬ優れた性能を有することが広く知られている。近年、パルプ原料中に占める南方材比率および古紙比率の増加に伴う表面強度の低下傾向、あるいは印刷速度の高速化傾向のもとで、耐水性などの紙の表面特性をさらに高くするPVAが要求されている。また、近年、大きな発展の見られるバリアー紙についてはさらに高いバリアー性を付与しうるPVAが要求されており、水を使用するオフセット印刷などについてはさらに高い耐水強度を有すPVAが要求されている。しかしながら、従来のPVAではこれらの要求を十分に満足させることはできないという問題点を有している。このような問題点に対して、炭素数4以下の α -オレフィン単位を1～10モル%導入した変性PVAを用いる方法が開示されているが（特許文献1、2）、実用的にはその効果は充分ではなく、さらに該変性PVAの水への溶解性が劣るという問題点がある。この要求に対して、フェニル基に結合したアミノ基を有するビニルアルコール系重合体と耐水化剤からなる紙用コーティング剤が提案され（特許文献3）、水への溶解性と紙にコートした後の耐水性の両者を満足することが可能となった。しかし、該ビニルアルコール系重合体はフェニル基に結合したアミノ基を有するか故に、水性液あるいは皮膜の状態では経時的に着色がおこる欠点を有していることが明らかとなり、長期間の耐候性を必要とする用途では使用し得ないことが判明した。経時的な着色を防止するためアミノ酸基を含有するPVAが提案されたが（特許文献4）、皮膜が若干黄色に着色する難点があり用途によっては適用できない問題点があり、また放置安定性も満足しうるものではなかった。

【0003】

また、エポキシ基を有するビニルモノマー単位を0.5～10重量%含有する重合体エマルジョンにPVAを配合したエマルジョン接着剤も知られているが（特許文献5）、エポキシ基を有するビニルモノマーの含有量が少量では、室温で乾燥する場合、十分な耐水性を付与することができない。

また、PVAを乳化剤とし、エポキシ基を有するビニルモノマー単位を0.3～5重量%含有する酢酸ビニル系重合体を分散質とする水性接着剤も知られているが（特許文献6）、これもエポキシ基を有するビニルモノマー単位の含有量が少量であるため、室温で乾燥する場合、十分な耐水性を付与することができない。

また、水性媒体中において、エポキシ樹脂にカルボキシル基などの官能基を有するPVAを反応させて得たエマルジョン（特許文献7）、およびこのエマルジョンに耐水化剤を配合した水性コーティング剤（特許文献8）も知られているが、ここで使用するエポキシ樹脂の使用量はPVA100重量部に対し500～50000重量部と多量であるため、十分な貯蔵安定性を付与することができない。

また、PVAを乳化剤とする水性エマルジョンにエポキシ化合物を配合した組成物も知られているが（特許文献9）、このエマルジョンではPVAに結合したエポキシ化合物の重量割合がエポキシ化合物の全重量に対して50重量%を下回るため、室温で乾燥する場合、十分な耐水性および貯蔵安定性を付与することができない。

【特許文献1】特開昭63-112794号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開昭63-85198号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開平10-251992号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開2003-253592号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】特開平8-48958号公報（特許請求の範囲）

【特許文献6】特開平10-36801号公報（特許請求の範囲、[0008]、[0013]）

【特許文献7】特開2000-239350号公報（特許請求の範囲、[0012]）

【特許文献8】特開2000-290538号公報（特許請求の範囲、[0012]）

【特許文献9】特開平10-219068号公報（特許請求の範囲、[0024]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記の従来技術の欠点を解消し、耐水性に優れ、着色のない皮膜が得られ、かつ貯蔵安定性に優れたポリビニルアルコール系水性分散液を用いた紙用コーティング剤を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的は、エポキシ基を有するビニルモノマー単位（A）を少なくとも20重量%含有する重合体およびビニルアルコール系重合体（B）からなり、重量比（A）／（B）が2／100～200／100であり、（B）に結合した（A）の重量割合が（A）の全重量に対して50%以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が500nm以下である樹脂の水性分散液からなる紙用コーティング剤によって達成される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、室温下での乾燥においても耐水性に優れる皮膜が得られ、かつ貯蔵安定性にも極めて優れた水性分散液からなる紙用コーティング剤を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明において、エポキシ基を有するビニルモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-7-オクテン、1,2-エポキシ-9-デセン、8-ヒドロキシ-6,7-エポキシ-1-オクテン、8-アセトキシ-6,7-エポキシ-1-オクテン、N-(2,3-エポキシ)プロピルアクリルアミド、N-(2,3-エポキシ)プロピルメタクリルアミド、4-アクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、3-アクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、4-メタクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、3-メタクリルアミドフェニルグリシジルエーテル、N-グリシドキシメチルアクリルアミド、N-グリシドキシメチルメタクリルアミド、N-グリシドキシエチルアクリルアミド、N-グリシドキシエチルメタクリルアミド、N-グリシドキシプロピルアクリルアミド、N-グリシドキシプロピルメタクリルアミド、N-グリシドキシブチルアクリルアミド、N-グリシドキシブチルメタクリルアミド、4-アクリルアミドメチル-2,5-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、4-メタクリルアミドメチル-2,5-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、アクリルアミドプロピルジメチル(2,3-エポキシ)プロピルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロピルジメチル(2,3-エポキシ)プロピルアンモニウムクロリド、メタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、特にメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

【0008】

本発明においては、上記エポキシ基を有するビニルモノマー単位（A）を少なくとも全モノマーに対し20重量%含有する重合体（X）を使用することが重要である。エポキシ基を有するビニルモノマー単位の含有量が20重量%未満では、目的とする室温下での乾燥

において耐水性および透明性に優れた皮膜が得られないし、また貯蔵安定性にも優れた水性分散液を得ることができない。エポキシ基を有するビニルモノマー単位の好適な含有量は50～100重量%、最適には80～100重量%である。エポキシ基を有するビニルモノマーと共重合する単量体としては、エポキシ基を有するビニルモノマーと共重合するものであればとくに制限されないが、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブチレンなどの α -オレフィン、アクリル酸およびその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体などのアクリルアミド誘導体、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体などのメタクリルアミド誘導体、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン、酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物、マレイン酸およびその塩またはそのエステルまたはその無水物、ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。

【0009】

本発明に用いられるPVA(B)のけん化度について特に制限はないが、通常は50モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上である。けん化度が50モル%未満の場合、PVAが本来有する性質である水溶性が低下する恐れがある。またPVA(B)の重合度についても特に制限はないが、通常は100～8000、好ましくは200～3000、さらに好ましくは250～2500である。PVAの重合度が100未満の場合には、得られるコーティング剤の耐水性が低下する懸念があり、また、8000を越えるPVAは工業的な製造に困難を伴う。

【0010】

本発明において、PVA(B)は、ビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステル系単量体を重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法が適用できる。重合触媒としては、重合方法に応じて、アゾ系触媒、過氧化物系触媒、レドックス系触媒などが適宜選ばれる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒または酸触媒を用いる加水分解、加水分解などが適用でき、この中でもメタノールを溶剤とし苛性ソーダ(NaOH)触媒を用いるけん化反応が簡便であり最も好ましい。

【0011】

ビニルエステル系単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、カプロ

ン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられるが、とりわけ酢酸ビニルが好ましい。

【0012】

また、本発明において用いられるPVA(B)は、本発明の主旨を損なわない範囲で他の単量体単位を含有しても差し支えない。このような単量体として、上記したエポキシ基を有するビニルモノマーと共重合する単量体として例示したものと同様のもの、例えば、 α -オレフィンなどが挙げられる。

【0013】

PVA(B)として、分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1~20モル%含有するビニルアルコール系重合体(α -オレフィン変性PVAと略記することがある)を用いることは好ましい態様のひとつである。該PVAを用いることで耐水性がさらに向上する。 α -オレフィン変性PVAは、ビニルエステルと炭素数4以下の α -オレフィンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。ここで炭素数4以下の α -オレフィン単位としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン単位が挙げられるが、エチレン単位が好ましく用いられる。

エチレン単位を代表とする α -オレフィン単位の含有量は、1~20モル%であることが好適であり、より好ましくは1.5モル%以上、さらに好ましくは2モル%以上であり、また好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは12モル%以下である。エチレン単位を代表とする α -オレフィン単位がこの範囲にある時、より優れた耐水性を付与することができる。

【0014】

本発明において、重合体中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)とPVA(B)の重量比(A)/(B)は2/100~200/100であることが重要であり、より好ましくは3/100~200/100、最適には7/100~70/100である。重量比(A)/(B)が2/100未満の場合、耐水性を十分に付与できない。一方、(A)と(B)の重量比(A)/(B)が200/100を越える以上の場合、得られるPVA系水性分散液の貯蔵安定性が低下する。

【0015】

本発明において、重合体中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)がPVA(B)と結合している割合{(A)の全重量に対する(B)に結合した(A)の重量割合}(以下(A)の結合割合と記す)が50%以上であることも重要であり、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、最適には80%以上である。(A)の結合割合がこの範囲を満足する場合、優れた耐水性、透明性、貯蔵安定性を付与することができる。ここで、重合体中のエポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の結合割合は、後述の実施例1に記載の方法により測定される。

【0016】

本発明に用いる水性分散液の樹脂の粒子径は、動的光散乱法による測定値が500nm以下であることが重要であり、好ましくは400nm以下、より好ましくは300nm以下、最適には200nm以下である。平均粒子径が500nmをこえた場合、耐水性は充分付与されないし、また貯蔵安定性も低下する懸念が生じる。下限値はとくに限定されないが、20nm以上、さらには50nm以上が好適である。動的光散乱法による測定は、例えば、大塚電子(株)製のレーザーゼータ電位計ELS-8000等により行うことができる。水性分散液の樹脂の粒子径は、(A)と(B)の重量比、さらには水性分散液の製造条件(重合温度、重合時間、単量体、重合開始剤、分散剤の添加時期、連鎖移動剤の使用量など)を適宜選択することによって調整される。

【0017】

本発明に用いる水性分散液の製法としては、特に制限されないが、例えばPVA(B)の水溶液を分散剤に用い、エポキシ基を有するビニルモノマーを一時又は連続的に添加し、過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の過酸化物系重合開始剤等の

重合開始剤を添加し、乳化重合する方法が挙げられる。前記重合開始剤は還元剤と併用し、レドックス系で用いられる場合もある。その場合、通常、過酸化水素は酒石酸、酒石酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、ロンガリットなどと共に用いられる。また、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムは亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどとともに用いられる。中でも過酸化水素を用いた場合に、上記した(A)の結合割合が増加するため好適に用いられる。

【0018】

このようにして得られた水性分散液は、重合後そのまま用いることもできるし、また乾燥、好適には噴霧乾燥して粉末化し、これを水中に再分散して用いることもできる。乾燥して得られる粉末は、粉末同士のブロッキングがなく、また再分散する際凝集も見られず再分散性に優れている。噴霧乾燥には、流体を噴霧して乾燥する通常の噴霧乾燥が使用できる。噴霧の形式により、ディスク式、ノズル式、衝撃波式などがあるが、いずれの方法でも良い。また、熱源としても、熱風や加熱水蒸気等が用いられる。乾燥条件は、噴霧乾燥機の大きさや種類、水性樹脂分散液の濃度、粘度、流量等によって適宜選択すればよい。乾燥温度は、100℃～150℃が適当であり、この乾燥温度の範囲内で、十分に乾燥した粉末が得られるように、他の乾燥条件を設定することが望ましい。

【0019】

本発明においては、上記水性水分散液（または乾燥粉末）(a)に、耐水化剤(b)を配合し、組成物として用いることも好ましい態様のひとつである。耐水化剤を用いることで耐水性をより向上させることが可能となる。

【0020】

耐水化剤(b)としては特に制限されないが、アミン化合物、チオール化合物、ジシアンジアミド、酸無水物、イミダゾール類および多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の硬化剤である。中でも多価カルボン酸が安全性の観点から好適に用いられる。

アミン化合物としては、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族ポリアミン類、メンセンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、N-3-アミノプロピルシクロヘキシルアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、2,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノシクロヘキシルプロパン)、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,4-ビス(エチルアミノ)シクロヘキサン等の脂環族ポリアミン類、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、4-(1-アミノエチル)アニリン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(3-エチル-4-アミノ-5-メチルフェニルメタン)、1,4-ビス[2-(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)プロピル]ベンゼン等の芳香族ポリアミン類、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン等のヘテロ環族ポリアミン類などのポリアミン系硬化剤、これらポリアミン類とダイマー酸などのジカルボン酸を定法によって反応させて得られるポリアミドポリアミン硬化剤などが挙げられる。

【0021】

アミン化合物として、第3アミンも使用できる。第3アミンとしては、特に制限はないが、トリス(ジメチルアミノメチル)フェニール、ジメチルベンジルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデカンなどが主に用いられる。

チオール化合物としては、メルカプト基を2つ以上有する化合物であれば特に制限はない。このような化合物としては、例えば油化シェルエポキシ(株)製Capcure 3-800、Capcure WR-6、Epomate QX11、Epomate QX-40、旭電化工業(株)製アデカハードナーEH316、アデカハードナーEH317等が挙げられる。

酸無水物としては、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカンニ酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカンニ酸）無水物等の脂肪族酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環族酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート等の芳香族酸無水物等が挙げられる。

イミダゾール化合物も特に制限されないが、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。

多価カルボン酸としては、酒石酸、クエン酸、エリソルビン酸、L-アスコルビン酸、乳酸、グルコン酸、D,L-リンゴ酸などが挙げられ、酒石酸、クエン酸等が好ましく用いられる。

【0022】

水性分散液（a）と耐水化剤（b）との重量配合比率 $[(a)/(b)]$ （固形分換算）は特に制限されないが、通常、 $99.9/0.1 \sim 50/50$ であり、好ましくは $99.5/0.5 \sim 70/30$ である。 $(a)/(b)$ が $99.9/0.1$ を越える場合には耐水性向上効果が見られない場合があり、 $50/50$ 未満の場合には組成物の貯蔵安定性が低下する懸念がある。

【0023】

本発明において、通常用いられる顔料を配合することも可能であり、用いられる顔料としては、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、チタン白、サチン白などが用いられる。これら顔料の分散剤としてピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0024】

本発明においては、必要に応じて他の結合剤、例えば澱粉、変性澱粉、カゼイン、あるいは合成樹脂エマルジョン（スチレン-ブタジエンラテックス、ポリアクリル酸エステルエマルジョン、酢酸ビニル-エチレン共重合エマルジョン、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合エマルジョン等）を、本発明の目的を阻害しない範囲内において併用することもできる。また、必要に応じて、消泡剤などの添加剤、あるいはグリオキサール、尿素樹脂、メラミン樹脂、多価金属塩、水溶性ポリアミド樹脂などの耐水化剤を添加併用することもできる。

【0025】

紙用コーティング剤は、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、サイズプレスコーターなどの公知のコーターを用いて紙面に塗工され、乾燥工程で乾燥した後、スーパーカレンダーを通して仕上げられる。塗工量は目的により広範囲となり特に制限はないが、通常固形分で $0.1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 程度である。乾燥工程では低温、高温いずれでも行うことが出来るが、低温下、例えば 50°C 以下、特に 40°C 以下、さらには室温下でも十分耐水性を付与することが出来る。

【0026】

紙用コーティング剤を塗工する紙としては特に制限はないが、例えばマニラボール、白ボール、ライナー等の板紙、一般上質紙、中質紙、グラビア用紙等の印刷紙などに好適に用いられる。

【0027】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「%」および「部」は特に断りのない限り、「重量%」および「重量部」を意味する。

【実施例1】

【0028】

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換

水 900 g、PVA-1 {重合度 1700、けん化度 98.5 モル%：(株)クラレ製 PVA-117} (B) 100 g を仕込み 95℃ で完全に溶解した。次に、この PVA 水溶液を冷却、窒素置換後、130 rpm で攪拌しながら、60℃ に調整した後、メタクリル酸グリシジル (A) 25 g、酒石酸ナトリウムの 10% 水溶液を 5 g 仕込んだ。その後、0.5% 過酸化水素水 50 g を 3 時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3 時間後、固形分が 11.96% (メタクリル酸グリシジルの重合率 99.7%) の樹脂の水性分散液が得られた。得られた水性分散液を用い、感熱記録紙を以下の方法により作製した。

【0029】

(1) 塗工液の調製 (感熱染料および顕色剤の分散)

下記 A、B の組成物を別々にサンドグラインダー (関西ペイント株式会社製、パッチ式卓上サンドグラインダー) にはかり取り、ガラスビーズ (直径 0.5 mm のソーダ石英ガラス) 300 cc を加え、高回転数 (2000 rpm) により 5 時間かけて分散させた。

A. 感熱染料分散液

ロイコ染料 (山田化学株式会社製、商品名：S-205)	20 g
上記で得られた水性分散液	20 g
イオン交換水	59.9 g
消泡剤 (日信化学工業株式会社製、商品名：サーフィノール 440)	0.1 g

B. 顕色剤分散液

ビスフェノール A	20 g
上記で得られた水性分散液	20 g
イオン交換水	59.9 g
消泡剤 (日信化学工業株式会社製、商品名：サーフィノール 440)	0.1 g

次に、下記 C の組成物をホモジナイザー (10000 rpm) を用いて、2 分間分散させた。

C. 顔料分散液

ステアリン酸アミド 10% 炭酸カルシウム	20 g
上記で得られた水性分散液	15 g
イオン交換水	65 g

上記で得られた A を 10 g、B を 40 g、C を 20 g 配合し、塗工液を調製した。

(2) 感熱記録紙の作製

原紙 (坪量：52 g/m² の上質紙) の表面に、ワイヤバーコーターを用いて、上記により得られた塗工液を 6 g/m² (固形分換算) 塗工した後、20℃ で 1 時間乾燥し、感熱記録紙を作製した。得られた感熱記録紙を 20℃、65% RH で 72 時間調湿後、その性能を下記 (1) の方法により評価した。評価結果を表 1 に示す。

また、水性分散液の物性を (2) ~ (5) の方法により評価した。結果を併せて表 1 に示す。

【0030】

(1) 耐水性

・ウェットラブ法：塗工紙の表面に、イオン交換水を約 0.1 ml 滴下し、指先にて摩擦し、塗工組成物の溶出状態を観察して判定した。判定基準は次の通りである。

5 : ヌメリ無し (耐水性が優秀)

4 : ヌメリ有り

3 : 一部が乳化

2 : 再乳化

1 : 再溶解 (耐水性がない)

・ウェットピッキング法：RI 試験機 (明製作所製) を用いて塗工面を水で湿潤させた後、印刷してピッキングの発生状態を観察して判定した。判定基準は次の通りである。

5 : ピッキングの発生がほとんどない (耐水性が優秀)

4 : ピッキングの発生がある程度ある

- 3 : ピッキングの発生が多い
- 2 : ピッキングの発生が非常に多い
- 1 : ピッキングの発生が激しい(耐水性がない)

(2) 貯蔵安定性

水性分散液を40℃に1週間放置し、目視により粘度変化を観察し、以下の基準により評価した。

○変化なし、△流動性あるがやや増粘、×ゲル化

(3) 粒子径の測定

水性分散液をイオン交換水により0.05%に希釈し、DLS平均粒子径を大塚電子製ELS-8000により測定した。

(4) エポキシ基を有するビニルモノマー単位(A)の結合割合

水性分散液を20℃65%RH下で、PETフィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ500μmの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜いたものを試料として、アセトンにて24時間ソックスレー抽出し、抽出物分から(A)の結合割合を求めた。

$$(A) \text{ の結合割合 } (\%) = \{ 1 - (\text{抽出物の絶乾重量} / \text{皮膜中の}(A)\text{の全重量}) \} \times 100$$

抽出物の皮膜絶乾重量：抽出物を105℃、4時間で絶乾した重量。

(5) 着色

水性分散液を20℃65%RH下で、PETフィルム上に流延し、7日間乾燥させて厚さ1000μmの乾燥皮膜を得た。皮膜の着色を目視により以下の基準で評価した。

○：透明、△：わずかに黄色、×：黄色

【実施例2】

【0031】

実施例1で用いたPVA-1に代えてPVA-2(重合度1700、けん化度98モル%、エチレン含有量5モル%)を用いた他は、実施例1と同様にして、固形分11.95%の水性分散液を得、塗工液を調製した。評価結果を併せて表1に示す。

【実施例3】

【0032】

実施例1で用いたPVA-1に代えてPVA-3(重合度1000、けん化度99.2モル%、エチレン含有量7モル%)を用いた他は、実施例1と同様にして、固形分11.9%の水性分散液を得、塗工液を調製した。評価結果を併せて表1に示す。

【0033】

比較例1

実施例1で用いたPVA-1の12%水溶液を用い、実施例1と同様に塗工液を調製した。評価結果を併せて表1に示す。

【0034】

比較例2

実施例3で用いたPVA-3の12%水溶液を用い、実施例1と同様に塗工液を調製した。評価結果を併せて表1に示す。

【実施例4】

【0035】

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水900g、PVA-4{重合度1700、けん化度88モル%：(株)クラレ製PVA-217}(B)100gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル(A)50g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.8%の水性分散液が得られた。実施例1と同様に塗工液を調製、評価した結果を併せて表1に示す。

【実施例 5】

【0036】

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水1850g、PVA-4(B) 100gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル(A) 150g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が12.5%の水性分散液が得られた。実施例1と同様に塗工液を調製、評価した結果を併せて表1に示す。

【0037】

比較例 3

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2900g、PVA-4(B) 100gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル(A) 500g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が19.7%の水性分散液が得られた。実施例1と同様に塗工液を調製、評価した結果を併せて表1に示す。

【0038】

比較例 4

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2250g、PVA-1(B) 100gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル(A) 250g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が14.6%の水性分散液が得られた。実施例1と同様に塗工液を調製、評価した結果を併せて表1に示す。

【0039】

比較例 5

還流冷却器、温度計、窒素吹込口を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水2900g、PVA-4(B) 100gを仕込み95℃で完全に溶解した。次に、このPVA水溶液を冷却、窒素置換後、130rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、メタクリル酸グリシジル(A) 500g、ラウリルメルカプタン2.5g、酒石酸ナトリウムの10%水溶液を5g仕込んだ。その後、0.5%過酸化水素水50gを3時間にわたって連続的に滴下し、乳化重合を行った。3時間後、固形分が19.6%の水性分散液が得られた。得られた水性分散液の固形分100gに対し、耐水化剤として酒石酸の20%水溶液100gを配合した他は実施例1と同様にして塗工液を得た。結果を併せて表1に示す。

【実施例 6】

【0040】

実施例4で用いた酒石酸に代えてエチレンジアミンを同量用いた他は、実施例4と同様にして評価を行った。結果を併せて表1に示す。

【0041】

比較例 6

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた反応器に、酢酸ビニルモノマー405g、アリルグリシジルエーテル11gおよびメタノール30gを仕込み、窒素ガスを15分バブリングして脱気した。別途、メタノール15gに2,2-アゾビスイソブチロニトリル4.5部を溶解した開始剤溶液を調製し、窒素ガスのバブリングにより窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、別途調製した開始剤溶液を添加し重合を開始した。60℃で4時間重合し冷却して重合を停止した。この時の固形

分濃度は54.8%であった。続いて30℃、減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度44.5%）を得た。この共重合体は、アリルグリシジルエーテル単位（エポキシ基）を2.1モル%含有する粘度平均分子量が 80×10^3 のポリ酢酸ビニル共重合体であった。

次に、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた反応器に、上記で得られたエポキシ基を有するポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度44.5%）100gを計り取り、15分窒素ガスをバブリングした後、システイン12gと水酸化ナトリウム0.2gをメタノール48gに溶解したものを仕込んだ。攪拌しながら50℃で2時間反応させた後、40℃に冷却してから10%濃度の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を65g添加し鹼化を行った。40℃で5時間放置した後粉碎し、酢酸8gを加えて中和し、メタノールで48時間ソックスレー抽出を行った後、60℃で20時間以上乾燥して、アミノ酸基含有PVAを得た。該PVA（PVA-5）は、2.1モル%のアミノ酸基が導入されており、ビニルアルコール含量は98モル%、重合度1000であった。PVA-5の12%水溶液を用い、PVA-5の固形分100gに対し、耐水化剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル3.3gを配合した他は実施例1と同様にして塗工液を調製、評価した結果を併せて表1に示す。

【実施例7】

【0042】

実施例1で得た水性分散液（固形分11.96%）を120℃の熱風中に噴霧して乾燥し、平均粒径20 μ mの樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末にイオン交換水を添加して再分散させ、12%濃度の分散液を調製した。該分散液を用いて実施例1と同様に評価した。結果を併せて表1に示す。

【0043】

【表 1】

	ポリビニルアルコール系水性樹脂(a)							耐水化剤(b)	紙の物性		貯蔵安定性	着色
		重合度	けん化度 (mol%)	Et (mol%)	(A)/(B)	粒子径 (nm)	(A)の結合割合 (%)		ウェット ラフ	ウェット ピック		
実施例1	PVA-1	1700	98.5	-	25/100	120	92	-	5	5	○	○
実施例2	PVA-2	1700	98	5	25/100	110	94	-	5	5	○	○
実施例3	PVA-3	1000	99.2	7	25/100	170	90	-	5	5	○	○
比較例1	PVA-1	1700	98.5	-	0/100	-	-	-	2	2	○	○
比較例2	PVA-3	1000	99.2	7	0/100	-	-	-	3	3	×	○
実施例4	PVA-4	1700	88	-	50/100	90	95	酒石酸	4	4	○	○
実施例5	PVA-4	1700	88	-	150/100	230	78	酒石酸	5	4	○	○
比較例3	PVA-4	1700	88	-	500/100	550	45	酒石酸	5	3	△	○
比較例4	PVA-1	1700	98.5	-	250/100	540	55	酒石酸	5	3	△	○
比較例5	PVA-4	1700	88	-	500/100	450	30	酒石酸	3	2	△	○
実施例6	PVA-4	1700	88	-	50/100	90	95	エチレンジアミン	5	5	△	○
比較例6	PVA-5	1000	98	-	0/100	-	-	エポキシ化合物	5	5	×	△
実施例7	PVA-1	1700	98.5	-	25/100	120	92	-	5	5	○	○

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明によれば、室温下での乾燥においても耐水性に優れ、着色のない皮膜が得られ、同時に貯蔵安定性にも極めて優れたコーティング剤が得られるため、該コーティング剤は

、高温で熱処理のできない感熱紙用コーティング剤（特に感熱紙オーバーコート剤）、紙用顔料コーティング剤、紙用表面処理剤、インクジェット紙用コーティング剤など広範な用途に使用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性に優れ、着色のない皮膜が得られ、かつ貯蔵安定性に優れたポリビニルアルコール系水性分散液を用いた紙用コーティング剤を提供すること。

【解決手段】 エポキシ基を有するビニルモノマー単位（A）を少なくとも20重量%含有する重合体およびビニルアルコール系重合体（B）からなり、重量比（A）／（B）が2／100～200／10であり、（B）に結合した（A）の重量割合が（A）の全重量に対して50%以上であり、かつ動的光散乱法による平均粒子径が500nm以下である樹脂の水性分散液からなる紙用コーティング剤。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 1 0 8 5

19900809

新規登録

5 9 2 0 5 0 0 6 5

岡山県倉敷市酒津1621番地

株式会社クラレ